



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 54 278.3

Anmeldetag: 20. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

IPC: C 01 G 1/02

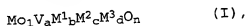
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Stanschus

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Multimetallloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I



mit

- 10 $\text{M}^1 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;
 $\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;
 15 $\text{M}^3 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;
 $a =$ 0,01 bis 1,
 $b =$ > 0 bis 1,
 20 $c =$ > 0 bis 1,
 $d =$ \geq 0 bis 0,5 und
 $n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,
 25 deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k, deren Scheitelpunkt bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei
 30 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensivitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
 - die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die
 35 Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

 40 definierte Intensitätsverhältnis ist, und
 - die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt,

2

aber keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\ominus = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist,

- 5 bei dem man zunächst eine solche Multimetallloxidmasse M mit der Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser Multimetallloxidmasse M keine Vorläufermultimetallloxidmasse dieser Multimetallloxidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, an-
- 10 organische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die zunächst so hergestellte Multimetallloxidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppen-
- 15 mitglieder organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 20 Flüssigkeit mit der gewaschen wird, eine wässrige Salpetersäurelösung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
- 25 Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallloxidmasse M neben den Beugungsreflexen h, i und k noch weitere Beugungsreflexe enthält, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln $2\ominus$ liegen:
- 30 $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o), und
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das
- 35 Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallloxidmasse M neben den Beugungsreflexen h, i, k, l, o und p noch weitere Beugungsreflexe enthält, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln $2\ominus$ liegen:
- 40 $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q),
 $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m), und
 $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n).
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das
- 45 Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallloxidmasse M die Beugungsreflexe h, i, l, m, n, o, p und q in der glei-

3

chen Intensitätsskala mit den nachfolgenden Intensitäten aufweist:

- 5 h: 100;
 i: 5 bis 95;
 l: 1 bis 30;
 m: 1 bis 40;
 o: 1 bis 30;
 p: 1 bis 30 und
10 q: 5 bis 60.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d der zu waschenden Multimetalloxidmasse M gleichzeitig im
15 nachfolgenden Raster liegen:

- a = 0,05 bis 6;
 b = 0,01 bis 1;
 c = 0,01 bis 1; und
20 d = 0,00005 bis 0,5.

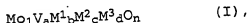
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß $M^1 = \text{Te}$.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß M^2 zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der zu waschenden Multimetalloxidmasse M auf hydrothermale Weg erfolgt.
- 35 11. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation und/oder -ammoxidation eines gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch aktive Masse das unmittelbare
40 Verfahrensprodukt eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet wird.

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I



10

mit

M¹ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

15 M² = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

M³ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

20 a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = ≥ 0 bis 0,5 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von

25 Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k, deren Scheitelpunkt bei den Beugungswinkeln (2θ) 22,2 ± 0,5° (h), 27,3 ± 0,5° (i) und 28,2 ± 0,5° (k) liegen, wobei

30

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,

35 - die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung 0,65 ≤ R ≤ 0,85 erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

40

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils ≤ 1° beträgt,

45

2

aber keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist,

- bei dem man zunächst eine solche Multimetalloxidmasse M mit der
- 5 Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser Multimetalloxidmasse M keine Vorläufermultimetalloxidmasse dieser Multimetalloxidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern
- 10 Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M als Aktivmasse für Katalysatoren zur heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation und/oder -ammoxidation von gesättigten
- 15 und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

- Multimetalloxidmassen M sind bekannt (vgl. z.B. DE-A 10248584, DE-A 10119933 und DE-A 10118814). Sie eignen sich als
- 20 Katalysatoren für heterogen katalysierte partielle Gasphasen-oxidationen und/oder -ammoxidationen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie es z.B. die vorgenannten Schriften beschreiben. Wird als Kohlenwasserstoff Propan und/oder Propan verwendet, können dabei als Zielverbindungen z.B. Acrolein, Acrylsäure und/oder Acrylnitril erzeugt werden. Diese
- 25 bilden bedeutende Zwischenprodukte, die z.B. zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung finden, die z.B. als Klebstoffe eingesetzt werden können.

- Die Herstellung von Multimetalloxidmassen M erfolgt gemäß den
- 30 Lehren der DE-A 10248584, DE-A 10119933 und DE-A 10118814 in systematischer Weise so, daß zunächst eine von einer Multimetalloxidmasse M verschiedene Vorläufermultimetalloxidmasse (unter diesem Begriff sollen ganz generell Multimetalloxidmassen verstanden werden, die auf dem Herstellweg zu einer Multimetalloxidmasse M vor dieser durchlaufen werden), deren
- 35 Röntgendiffraktogramm bei der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ einen eine Nebenphase ausweisenden Beugungsreflex aufweist, erzeugt und diese Vorläufermultimetalloxidmasse anschließend mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder
- 40 organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird. Das saure Waschen von Mo und V enthaltenden Multimetalloxidmassen wird in der JP-A 8-57319 auch aus Aktivierungsgründen empfohlen.

In weniger systematischer Weise sind Multimetalloxidmassen M auf direktem Weg aber auch dadurch erhältlich, daß man aus Quellen (Ausgangsverbindungen) ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch erzeugt und dieses anschließend durch thermische Behandlung in ein aktives Multimetalloxid M überführt, ohne dass eine wie vorstehend beschrieben durchzuführende Waschung involviert ist.

Beispielhaft genannt seien das Beispiel 11 der DE-A 19835247 so-
10 wie Example 6 der EP-A 895809.

Nachteilig an solchen auf direktem Weg erhaltenen Multimetall-
oxidmassen M ist jedoch, daß bei ihrer Verwendung als
Katalysatoren für heterogen katalysierte partielle Gasphasen-
15 oxidationen und/oder -ammoxidationen von gesättigten und/oder
ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Selektivität der Bildung
der Zielverbindung in der Regel nicht voll zu befriedigen vermag.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein
20 Verfahren zur Verfügung zu stellen, das diesen Nachteil von auf
direktem Weg erhaltenen Multimetalloxidmassen M weitgehend
mindert oder vollständig beseitigt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxid-
25 massen M, bei dem man zunächst eine solche Multimetalloxidmasse M
mit der Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser
Multimetalloxidmasse M keine Vorläufermultimetalloxidmasse dieser
Multimetalloxidmasse M mit einer Flüssigkeit F aus der Gruppe
umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische
30 Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer
Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern
gewaschen wird, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass
die zunächst so hergestellte Multimetalloxidmasse M mit einer
Flüssigkeit F aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder
35 organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer
Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorge-
nannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird.

Der Begriff Säure meint in dieser Schrift protische Brönsted-Säu-
40 ren gemäß H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorgani-
schen Chemie, Sauerländer Verlag, 1973.

Als erfindungsgemäß geeignete Waschflüssigkeiten F kommen z.B.
organische Säuren wie Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitro-
45 nensäure, Weinsäure und/oder deren Lösungen, z.B. deren wäßrige
Lösungen, in Betracht. Eine solche wäßrige Lösung kann auch zwei
oder mehr der vorgenannten organischen Säuren gelöst enthalten.

- Anstelle von Wasser können als Lösungsmittel auch Alkohole (z.B. Methanol und/oder Ethanol) und/oder deren wäßrige Lösungen eingesetzt werden. Anstelle der genannten organischen Säuren können erfindungsgemäß als Waschflüssigkeit F auch anorganische Säuren wie z.B. Salpetersäure verwendet werden. Auch die anorganischen Säuren können in wässriger oder sonstiger, z.B. alkoholischer oder wäßig-alkoholischer (z.B. methanolischer und/oder ethanolischer) Lösung eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Waschflüssigkeit F eine wäßrige Salpetersäure verwendet.
- 10 Selbstredend kann als Waschflüssigkeit F auch ein Gemisch aus organischen und anorganischen Säuren eingesetzt werden. Dabei kann dieses Gemisch ebenso wie alle vorstehenden Säuren in Wasser, Alkoholen (z.B. Methanol oder Ethanol) oder deren Gemischen zum
- 15 Einsatz kommen. In der Regel enthalten die Säurelösungen 5 bis 30 Gew.-%, häufig 5 bis 15 Gew.-% an Säure gelöst. Bei Bedarf kann den genannten sauren Waschflüssigkeiten F zusätzlich Wasserstoffperoxid zugesetzt werden.
- 20 Die erfindungsgemäße Waschung wird mit Vorteil bei erhöhter Temperatur durchgeführt. In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise wird man die auf direktem Weg erhaltene Multimetalloxidmasse M (bevorzugt in feinteiliger Form) mit der Waschflüssigkeit F versetzen und einige Stunden (in der Regel 1 h bis 10 h) unter
- 25 Rückfluß rühren. Dabei in typischer Weise angewendete Temperaturen betragen 50 bis 100°C. Nach beendeter Waschung wird der verbliebene Feststoff normalerweise durch Filtration von der Flüssigphase getrennt und nachfolgend, z.B. mit Wasser, vom Waschmittel frei gewaschen. Abschließend wird der gewaschene
- 30 Feststoff, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, getrocknet.
- Erfindungsgemäß bemerkenswert ist, daß die Performance von auf direktem Weg erhaltenen Multimetalloxidmassen M durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise verbessert werden kann, obwohl
- 35 sie ausweislich ihres Röntgendiffraktogramms die üblicherweise störende und in den erfindungsgemäß zu verwendenden Waschflüssigkeiten F in der Regel gut lösliche, durch ihren Beugungsreflex bei der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ ausgewiesene, Nebenphase nicht ersichtlich enthalten.
- 40 Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß auf direktem Weg erhaltene Multimetalloxidmassen M die besagte Nebenphase nur in winzigsten, röntgenographisch kaum nachweisbaren Mengen auf ihrer Oberfläche als Belag enthalten, der durch die erfindungsgemäße
- 45 Verfahrensweise abgelöst wird.

5

- Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2 Θ): 0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr). Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in 10 dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite.
- 15 Erfindungsgemäß bevorzugt gilt für die Multimetalloxidmasse M, sowohl vor als auch nach ihrer erfindungsgemäßen Waschung, $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt gilt $R = 0,69$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,71$ bis $0,74$, bzw. $R = 0,72$.
- 20 Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxidmassen M, sowohl vor als auch nach ihrer erfindungsgemäßen Waschung, in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2 Θ) liegen:
- 25
- $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) und
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).
- 30 Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2 Θ) = $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q) liegt.
- Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxid-
- 35 massen M, sowohl vor als auch nach ihrer erfindungsgemäßen Waschung, auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n) (Scheitelpunktlagen).
- Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es
- 40 erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala, sowohl vor als auch nach erfindungsgemäßer Waschung der Multimetalloxidmasse M, die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:
- 45
- i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
l: 1 bis 30;
m: 1 bis 40;

- o: 1 bis 30;
p: 1 bis 30 und
q: 5 bis 60.

- 5 Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel sowohl vor als auch nach der erfindungsgemäßen Waschung $\leq 1^\circ$.
- 10 Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M beträgt vielfach 1 bis 40 m²/g, häufig 15 bis 40 bzw. 30 m²/g (bestimmt nach der BET-Methode, Stickstoff).
- 15 Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M, 0,05 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder 0,5.
- 20 Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt 0,01 bis 1, und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4.
- 25 0,5 oder 0,4.

- Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten
- 30 der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M, mit allen anderen
- 35 Vorzugsbereichen in dieser Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

- Erfindungsgemäß bevorzugt ist der stöchiometrische Koeffizient d
- 40 der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxydmassen M, > 0 und beträgt vorteilhaft 0,0005 bzw. 0,0001 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,3, häufig 0,00075 bis 0,2
- 45 und oft 0,001 bis 0,01 bzw. 0,1.

Besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetall-oxidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

- 5 a = 0,05 bis 0,6;
 b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
 c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5); und
 d = 0,0001 bis 0,5 (bzw. 0,0005 bis 0,3).
- 10 Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multi-metalloxidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:
- 15 a = 0,1 bis 0,6;
 b = 0,1 bis 0,5;
 c = 0,1 bis 0,5; und
 d = 0,00075 bis 0,2, bzw. 0,001 bis 0,01, bzw. 0,001 bis 0,1.

M¹ ist bevorzugt Te.

- 20 Alles vorgenannte gilt vor allem dann, wenn in den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu
- 25 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M², dann, wenn M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der

30 Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

- Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² in den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder
- 35 zu 100 mol-% Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

- Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² in den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M wenigstens
- 40 zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn in den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen $M^{M^1} = \text{Te}$, $M^2 = \text{Nb}$ und $M^3 =$ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

5

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M sind jene, die im eingangs zitierten Stand der Technik offenbart sind.

- 10 Erfindungsgemäß zu waschende Multimetalloxidmassen M können unter geeigneten Umständen z.B. nach den in den Schriften DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784, EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986, EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988 beschriebenen Herstellverfahren erhalten werden. Nach diesen Verfahren wird von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C
- 20 bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerte Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in
- 25 Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung jedoch unter inerte Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck
- 30 erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Vorzugsweise fließt sie. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder

- 35 mehr in Anspruch nehmen.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C (= Vor-

- 40 zersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die innig gemischte Trockenmasse vor ihrer thermischen Behandlung zu-
- 45 nächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Gra-

phit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener 5 oder in nasser Form erfolgen.

Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermischen Behandlung) unterworfen.

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung komplexbildender Mittel; vgl. z.B. DE-A 10145958) und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung (insbesondere im Fall einer wäßrigen Lösung; vgl. z.B. JP-A 7-315842) und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühtrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder Suspension handelt. Es kann aber auch durch Eindampfen im Vakuum, durch Gefriertrocknung, oder durch konventionelles Eindampfen getrocknet werden.

30 Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend 35 können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. D.h., insbesondere kommen alle in den Schriften des gewürdigten Standes der Technik genannten Ausgangsverbindungen in Betracht.

40 Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

45 Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie

10

Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

- 5 Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H_6TeO_6 .
- 10 Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie $SbCl_3$, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie $HSb(OH)_6$, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat $(SbO)_2SO_4$.
- 15 Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate
- 20 und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.
- Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Ni,
- 25 Pb, Cu, Co, Bi und Pd) kommen als geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden
- 30 als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.
- Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

- Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden solche
- 40 Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

11

Die wie beschrieben auf direktem Weg erhältlichen Multimetall-
oxidmassen M können dann wie beschrieben durch erfindungsgemäßes
Waschen in erfindungsgemäß erhältliche Multimetall-oxidmassen M
überführt werden.

- 5 Mit erhöhter Häufigkeit gelingt die Herstellung von erfindungsge-
mäß zu waschenden Multimetall-oxidmassen M wenn ihre Herstellung
auf hydrothermale Weg erfolgt, wie es z.B. die DE-A 10029338 und
die JP-A 2000-143244 beschreiben. Dabei wird ein Gemisch aus
- 10 Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetall-oxidmasse M
einer hydrothermalen Behandlung unterworfen. Der sich dabei neu
bildende Feststoff wird abgetrennt und als inniges Trockengemisch
wie beschrieben durch thermische Behandlung in eine Multimetall-
oxidmasse M überführt. Die hydrothermale Verfahrensweise ist dem
- 15 Fachmann vertraut (vgl. Spalte 2, unten, der DE-A 10029338). Im
besonderen wird hier darunter die thermische Behandlung eines,
vorzugsweise innigen, Gemisches von Quellen der elementaren
Konstituenten der gewünschten Multimetall-oxidmasse M in einem
Überdruckgefäß (Autoklav) im Beisein von überatmosphärischen
- 20 Druck aufweisendem Wasserdampf, üblicherweise bei Temperaturen im
Bereich von $> 100^{\circ}\text{C}$ bis 600°C , verstanden. Der Druckbereich, er-
streckt sich dabei in typischer Weise auf bis zu 500 atm,
vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Selbstverständlich können auch
Temperaturen oberhalb von 600°C und Wasserdampfdrücke oberhalb von
- 25 500 atm angewendet werden, was anwendungstechnisch jedoch wenig
zweckmäßig ist. Mit besonderem Vorteil erfolgt die hydrothermale
Behandlung unter solchen Bedingungen, unter denen Wasserdampf und
flüssiges Wasser koexistieren.
- 30 Dies ist im Temperaturbereich von $> 100^{\circ}\text{C}$ bis $374,15^{\circ}\text{C}$ (kritische
Temperatur des Wasser) unter Anwendung der entsprechenden Drücke
möglich.

- Die Mengen an Wasser werden dabei zweckmäßig so bemessen, daß die
- 35 flüssige Phase die Gesamtmenge der Ausgangsverbindungen in
Suspension und/oder Lösung aufzunehmen vermag. Es ist aber auch
eine solche Verfahrensweise möglich, bei der das innige Gemisch
der Ausgangsverbindungen die mit dem Wasserdampf im Gleichgewicht
befindliche flüssige Wassermenge vollständig absorbiert.
- 40 Vorteilhaft erfolgt die hydrothermale Behandlung bei Temperaturen
von > 100 bis 300°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis
 250°C (z.B. 160 bis 200°C). Bezogen auf die Summe aus Wasser und
Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multi-
45 metall-oxidmasse M beträgt der Gewichtsanteil der letzteren im Au-
toklaven in der Regel wenigstens 1 Gew.-%. Üblicherweise liegt
der vorgenannte Gewichtsanteil nicht oberhalb von 90 Gew.-%.

12

Typisch sind Gewichtsanteile von 30 bis 60, bzw. von 5 bis 30 Gew.-%, häufig 5 bis 15 Gew.-%.

Während der hydrothermalen Behandlung kann sowohl gerührt als auch nicht gerührt werden. Die hydrothermale Behandlung selbst nimmt in der Regel eine Zeitdauer von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen in Anspruch. Typisch ist ein Zeitraum von 48 h.

- Anwendungstechnisch zweckmäßig ist der für die hydrothermale Behandlung zu verwendende Autoklav innenseitig mit Teflon beschichtet. Vorab der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav, gegebenenfalls einschließlich des enthaltenen wäßrigen Gemisches, evakuiert werden. Anschließend kann vor der Temperaturerhöhung mit Inertgas (N_2 , Edelgas) gefüllt werden. Beide Maßnahmen können auch unterlassen werden. Selbstredend kann das wäßrige Gemisch zur Inertisierung vorab einer hydrothermalen Behandlung zusätzlich mit Inertgas gespült werden. Die vorgenannten Inertgase können anwendungstechnisch zweckmäßig auch dazu benutzt werden, bereits vorab der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven überatmosphärischen Druck einzustellen.

- Die zur Erzeugung der erfindungsgemäß zu waschenden Multimetall-oxidmasse M erforderliche thermische Behandlung des sich im Verlauf der hydrothermalen Behandlung neu gebildeten und nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung (nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav entweder auf Raumtemperatur abgeschreckt oder langsam, d.h., über einen längeren Zeitraum (z.B. durch sich selbst überlassen) auf Raumtemperatur gebracht werden) abgetrennten Feststoffs (innigen Gemischs) wird (wie im Fall der konventionellen Herstellung bereits beschrieben) zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 350 bis 700°C, häufig bei einer Temperatur von 400 bis 650°C, bzw. 400 bis 600°C durchgeführt. Sie kann sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum erfolgen.

- Die Herstellung von erfindungsgemäß zu behandelnden Multimetall-oxidmassen M kann aber auch dadurch erfolgen, dass man zunächst eine Multimetall-oxidmasse M' erzeugt, die sich von einer Multimetall-oxidmasse M nur dadurch unterscheidet, dass $d = 0$ ist.

14

Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächennmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

- 5 Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamt volumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen ≤ 1 Vol.-%).
- 10 Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .
- 15 Prinzipiell kommen beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können
- 20 auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).
- 30 Die Herstellung von Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäß erhältliche Oxidmassen M vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse M eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..
- 45 Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden erfindungsgemäß erhältlichen katalytisch aktiven Oxidmasse M wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepasst.

15

- paßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 μm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 μm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 μm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

| | | | | | | | | | | | | |
|----|------------------------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|----|
| 10 | D (μm) | 1 | 1,5 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 12 | 16 | 24 | 32 |
| | x | 80,5 | 76,3 | 67,1 | 53,4 | 41,6 | 31,7 | 23 | 13,1 | 10,8 | 7,7 | 4 |
| | y | 19,5 | 23,7 | 32,9 | 46,6 | 58,4 | 68,3 | 77 | 86,9 | 89,2 | 92,3 | 96 |

15

| | | | | |
|------------------------|------|----|-----|-----|
| D (μm) | 48 | 64 | 96 | 128 |
| x | 2,1 | 2 | 0 | 0 |
| y | 97,9 | 98 | 100 | 100 |

20 Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $\geq D$ ist;
und25 y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $< D$ ist.

- Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie der in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse M zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rol-

16

lende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

- 5 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel
10 nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse M und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

- Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N_2 oder
15 Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

- 20 Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so
25 befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche auf-
30 zuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

- Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Ver-
35 dampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trock-
40 kenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

- Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.
- 20 Selbstredend kann die Formgebung von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger erfindungsgemäß erhältlicher Multimetalloxidmasse M erfolgen.
- 25 Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längstausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und 30 ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist 35 aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).
- Selbstredend kommen für die Geometrie der als Katalysatoren zu 40 verwendenden erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidaktivmassen M auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

- Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift, wie bereits ge-
- 45 sagt, auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

18

- D.h., bezeichnet A^1 den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B^1 in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2Θ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisen sende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A^1 und B^2 in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A^1 und bezeichnet C^1 den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A^1 senkrecht zur 2Θ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B^1 und B^2 verbindende Gerade schneidet, dann
- 10 ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts A^1C^1 , der sich vom Scheitelpunkt A^1 zum Punkt C^1 erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2Θ -Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.
- 20 Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H^1 und H^2 ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A^1C^1 eine Parallele zur 2Θ -Achse zieht, wobei H^1 , H^2 den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie
- 25 vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A^1 meinen.

Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der

30 DE-A 10046672.

- Selbstredend können die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetall-oxidmassen M auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid,
- 35 Nioboxid, verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

- Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdüner): 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z.B. 6 (Verdüner): 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdüner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdüner kann vor und/oder nach der Calcination im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäß zu waschenden Multimetalloxidmasse M, in der Regel sogar vor der Trocknung erfolgen.

19

Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen ge-
5 brannten Oxiden in der Regel gegeben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M eignen sich, wie bereits gesagt, als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form als Aktivmassen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen (einschließlich Oxidehydrierungen)
10 und/oder -ammoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind
15 insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und Butene wie z.B. 2-Buten und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril. Sie eignen sich aber auch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation und/oder
20 -ammoxidation von Verbindungen wie Acrolein und Methacrolein.

Aber auch Ethylen, Propylen und Essigsäure können Zielprodukt sein.

25 Unter einer vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Kohlenwasserstoff insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO , CO_2) umgewandelt wird.

30 Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff der Partialoxidation subsummiert. Die zuzusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die partielle Ammoxidation.

35 Bevorzugt eignen sich die in dieser Schrift niedergelegten erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M als katalytische Aktivmassen für die Umsetzung von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von
40 Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propylen zu Acrylnitril, von iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure, von iso-Butan zu Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril, von Ethan zu Ethylen, von Ethan zu Essigsäure und von Ethylen zu Essigsäure.

20

Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammono-
xidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl
des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion
im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder aus-
schließlich als partielle Ammoxidation, oder als Überlagerung
5 beider Reaktionen gestaltet werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist an
sich bekannt und kann in völlig entsprechender Weise durchgeführt
werden.

10 Wird als Kohlenwasserstoff Roh-Propan oder Roh-Propylen einge-
setzt, ist dieses bevorzugt wie in der DE-A 10246119 bzw.
DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 beschrieben zusammengesetzt.
Ebenso wird bevorzugt wie dort beschrieben verfahren.

15 Eine mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxid-M-aktivmas-
se-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan
zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608838, der WO 0029106,
der JP-A 10-36311, der EP-A 1193240 und der EP-A 1192987 be-
schrieben durchgeführt werden.

20 Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B.
Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte
Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

25 Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das
Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein He-
lium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das
Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauer-
stoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z.B. N₂, CO und CO₂
30 umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist
erfindungsgemäß vorteilhaft.

D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindungsgemäß
erhältliche Multimetalloxidaktivmasse M bei Reaktionstemperaturen
35 von z.B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C
und Drücken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist,
kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

40 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
44 bis 99 Vol.-% Luft und
0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangs-
gemische.

45

21

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

- 70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

- 10 Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO_2 , CO , H_2O , Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.
- 15 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure bekannt ist.
- 20 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierende Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.
- 30 Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierende Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.
- 35 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierende Druckrektifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbigen durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

22

Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponte 5 gebildetes Propan wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder -ammoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M auch die partielle Oxidation und/oder -ammoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

20 So kann mit den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

25 D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmasse-M-Katalysatoren.

30 Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für 40 jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten 45 Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

Selbstredend kann sich beim mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M katalysierten Verfahren der Propenpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder aber auch mehr als ein erfindungsgemäß erhältlicher Multimetalloxidmasse-M-Katalysator befinden. Natürlich können diese erfindungsgemäß erhältlichen Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

- 10 Längs der einen Reaktionszone A kann beim mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M katalysierten Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperatur-
- 15 Änderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird ein solches Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem

20 Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

- Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in
- 25 einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

- Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reak-
- 30 tor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine
- 35 mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

- Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der
- 40 Propenpartialoxidation der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

- 45 Der Arbeitsdruck kann beim mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxid-M-katalysatoren katalysierten Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als

24

1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.

An das für dieses Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

15 a) Polymer grade Propylen:

| | | |
|----|---------------|--|
| 20 | ≥ 99,6 gew.-% | Propen, |
| | ≤ 0,4 gew.-% | Propan, |
| | ≤ 300 gew.ppm | Ethan und/oder Methan, |
| | ≤ 5 gew.ppm | C ₄ -Kohlenwasserstoffe, |
| 25 | ≤ 1 gew.ppm | Acetylen, |
| | ≤ 7 gew.ppm | Ethylen, |
| | ≤ 5 gew.ppm | Wasser, |
| | ≤ 2 gew.ppm | O ₂ , |
| 30 | ≤ 2 gew.ppm | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel), |
| | ≤ 1 gew.ppm | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor), |
| | ≤ 5 gew.ppm | CO ₂ , |
| | ≤ 5 gew.ppm | CO, |
| 35 | ≤ 10 gew.ppm | Cyclopropan, |
| | ≤ 5 gew.ppm | Propadien und/oder Propin, |
| | ≤ 10 gew.ppm | C ₂₅ -Kohlenwasserstoffe und |
| | ≤ 10 gew.ppm | Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) ₄). |

b) Chemical grade Propylen:

| | | |
|----|---------------|----------------------------|
| 40 | ≥ 94 gew.-% | Propen, |
| | ≤ 6 gew.-% | Propan, |
| | ≤ 0,2 gew.-% | Methan und/oder Ethan, |
| | ≤ 5 gew.ppm | Ethylen, |
| 45 | ≤ 1 gew.ppm | Acetylen, |
| | ≤ 20 gew.ppm | Propadien und/oder Propin, |
| | ≤ 100 gew.ppm | Cyclopropan, |

| | | |
|----|---------------|---|
| 5 | ≤ 50 gew.ppm | Buten, |
| | ≤ 50 gew.ppm | Butadien, |
| | ≤ 200 gew.ppm | C ₄ -Kohlenwasserstoffe, |
| | ≤ 10 gew.ppm | C ₂₅ -Kohlenwasserstoffe, |
| | ≤ 2 gew.ppm | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel), |
| 10 | ≤ 0,1 gew.ppm | Sulfide (berechnet als H ₂ S), |
| | ≤ 1 gew.ppm | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor), |
| | ≤ 0,1 gew.ppm | Chloride (berechnet als Cl ⁻) und |
| | ≤ 30 gew.ppm | Wasser. |

- 15 Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das beschriebene Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu
- 20 Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

- Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem
- 25 molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das beschriebene Verfahren
- 30 phasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

- Als Propenquelle kommt für das beschriebene Verfahren aber auch
- 35 Propen in Betracht, das bis zu 40 % seines Gewichts Propan enthält. Dabei kann dieses Propan zusätzlich noch von anderen, das mit erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmas-sen-M-katalysatoren katalysierte Verfahren im wesentlichen nicht
- 40 störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

Als Sauerstoffquelle kann für dieses Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

- 45 Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für ein solches Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches

26

kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C_4 -, Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden die Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfindungsgemäße Verfahren der partiellen Propenoxidation.

Vorteilhaft erfolgt die beschriebene heterogen katalysierte Partialoxidation des Propens im Beisein von Propan.

10

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für ein Propenpartialoxidationsverfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

15 Propan : Sauerstoff : H_2O : sonstige Verdünnungsgase
= 1 : (0,1 - 10) : (0 - 70) : (0 : 20).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 - 5) : (1 - 40) : (0 - 10).

20

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie beschrieben, beim beschriebenen Verfahren vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

25 Bevorzugt enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO , CO_2 , Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

Das molare Verhältnis von Propan : Propan kann beim beschriebenen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10,

30 vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propan kann beim beschriebenen Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B. 40 bis 250 $Nl/l \cdot h$ betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 $Nl/l \cdot h$, vielfach im Bereich 600 bis 10000 $Nl/l \cdot h$, häufig 700 bis 5000 $Nl/l \cdot h$.

Selbstredend wird beim beschriebenen Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO_2 , CO , H_2O , Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasen-oxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

- 5 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen
- 10 werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierende Kondensation
- 15 erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

- 1 Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt
- 20 werden.

- Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch
- 25 fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die beschriebene Gasphasenpartialoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und
- 30 gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.

- Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden.
- 35 Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

- In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäß
- 40 erhältlichen Multimetalloxide M als Katalysatoren für die Partialoxidation von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

- Ihre Verwendung für die Ammoxidation von Propan und/oder Propen
- 45 kann z.B. wie in der EP-A 529853, der DE-A 2351151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

28

Ihre Verwendung für die Ammoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, 5 bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4250346 oder wie in der EP-B 261264 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M können aber auch in andere Multimetalloxidmassen integriert werden (z.B. 10 ihre feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämmen (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren (z.B. wie es die EP-A 529853 für erfindungsgemäß zu waschende Multimetalloxidmassen M mit $d = 0$ beschreibt). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert.

15 Die dabei resultierenden Multimetalloxidmassen (nachfolgend Gesamtmassen genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% an erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxid- 20 massen M und sind für die in dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmassen bei $2\Theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$ keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage.

25 Enthält die Gesamtmasse bei $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ eine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-% beträgt.

30 Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmassen in zweckmäßiger Weise wie für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M beschrieben.

35 Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M basiert auf ihrer hervorragenden Zielproduktselektivität, und zwar sowohl bezüglich der in der Schrift genannten Partialoxidationen als auch Partialammoxidationen.

40 Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M und diese enthaltende Multimetalloxidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 10122027 beschrieben in Betrieb genommen.

Beispiele

A) Herstellung von Multimetalloxidmassen-Schalenkatalysatoren

5 **Vergleichsbeispiel** (Herstellung eines Multimetalloxidkatalysators mit einer Aktivmasse $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,11}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$, die eine solche Multimetalloxidmasse M ist, wie sie beim erfindungsgemäßen Verfahren zu waschen ist).

- 10 100 g Ammoniumheptamolybdat ($81,5 \text{ Gew.-% MoO}_3$, Fa. Starck/Goslar) wurden zusammen mit 9,4 g Tellursäure ($99 \text{ Gew.-% H}_6\text{TeO}_6$, Fa. Aldrich) bei 50°C in der genannten Reihenfolge in 423 ml Wasser gelöst, wobei eine Lösung 1 erhalten wurde.
- 15 In einem zweiten Behälter wurden ebenfalls bei 50°C 35,83 g Ammoniumnioboxalat ($21,0 \text{ Gew.-% Nb}$, Fa. Starck/Goslar) zusammen mit 9,4 g der vorgenannten Tellursäure in der genannten Reihenfolge in 423 ml Wasser gelöst, wobei eine Lösung 2 erhalten wurde. Eine dritte Lösung wurde dadurch hergestellt, daß bei 50°C 41,1 g Vanadium(IV)-oxysulfat ($20,1 \text{ Gew.-% V}$, Fa. Aldrich) in 500 ml Wasser gelöst wurden, wobei eine Lösung 3 erhalten wurde. Unter Rühren wurde dann unter Beibehalt der 50°C die Lösung 2 innerhalb von 0,5 min. in die Lösung 1 eingerührt. In das dabei resultierende Gemisch wurde ebenfalls unter Beibehalt der 50°C innerhalb von 1,5 min. Lösung 3 eingerührt. Die dabei resultierende wäßrige Suspension wurde anschließend in einen Stahlautoklaven mit einem Innenvolumen von 2300 ml gefüllt und ohne Rühren im geschlossenen Autoklaven auf 175°C aufgeheizt (innerhalb von 60 min.). Nach einer ungerührten Verweilzeit von 48 h bei 175°C im Autoklaven wird der Autoklav durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt, geöffnet und der in der flüssigen Phase enthaltene Feststoff aus der Lösung abfiltriert, mit 50 ml Wasser der Temperatur 25°C gewaschen und bei einer Temperatur von 40°C während 12 h getrocknet.
- 35 100 g des getrockneten Feststoffs, dessen Röntgendiffraktogramm Fig. 1 zeigt, wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Figur 2 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter einem Luftstrom von 50 Nl/h innerhalb von 25 min. zunächst linear von 25°C auf 250°C aufgeheizt und diese Temperatur und der Luftstrom anschließend für 1 h aufrechterhalten. Unmittelbar daran anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt und innerhalb von 35 min. linear von 250°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden dann während 2 h aufrechterhalten. Abschließend wurde unter Auf-

rechterhaltung des Stickstoffstromes der gesamte Drehkugelfofen auf 250C abgekühlt.

Es wurde ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung
5 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,11}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$ erhalten. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 3.

Das Aktivmassenpulver wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße $\leq 0,12$ mm).

- 38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm ($R_z = 45 \mu\text{m}$, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE,
- 15 Porengesamt volumen des Trägers ≤ 1 Vol.-% bezogen auf das Trägergesamt volumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt.
- 20 Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt
- 25 der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde
- 30 der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete

- 35 Trägerkörper unter Luft während 16 h bei 150°C im Muffelofen getrocknet. Es resultierte ein Schalenkatalysator VB1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

Beispiel (Herstellung eines Multimetalloxidkatalysators mit einer

- 40 Aktivmasse $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,22}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,17}\text{O}_x$, die eine erfindungsgemäß erhaltene Multimetalloxidmasse M ist)

100 g an schwarzem Aktivmassenpulver $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,11}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$ gemäß des Vergleichsbeispiels wurden in 1000 ml einer 10 gew.-%igen

- 45 wäßrigen HNO_3 -Lösung während 7 h bei 70°C unter Rückfluß gerührt. Der dabei verbliebene Feststoff wurde aus der resultierenden Aufschlämmung abfiltriert und mit Wasser nitratfrei gewaschen. Der

31

dabei verbliebene Filterkuchen wurde 12 h unter Luft bei 110°C in einem Muffelofen getrocknet. Die resultierende trockene Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,22}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,17}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 4.

5

Sie wurde in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel gemahlen und auf denselben Träger aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator B1 mit ebenfalls 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

10 B) Testung der in A) hergestellten Multimetalloxidmassen-Schalenkatalysatoren

Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus A) wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser:

- 15 8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysatorschüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec) und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohrreaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten Länge auf 350°C eingestellt.

25

Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der molaren Zusammensetzung Propan: Luft: H_2O = 1:15:14 beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüttung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttungsvolumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug 2 bar absolut.

- Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der vor-
35 genannten Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres über einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außentemperatur auf die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführte jeweilige Reaktionstemperatur erhöht wurde.

- Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten
40 Schalenkatalysator den bei dieser Außentemperatur T (°C) auf einmaligen Reaktionsrohrdurchgang bezogenen resultierenden Umsatz des Propanes (UPAN), sowie die dabei resultierende Selektivität der Acrylsäurebildung (S_{ACS} (mol-%)) und die Selektivität der Nebenproduktbildung an Propen (S_{PEN} (mol-%)). Zusätzlich zeigt die Ta-
45 belle das Intensitätsverhältnis R der auf dem Schalenkatalysator befindlichen Aktivmasse.

32

Tabelle

| Beispiel | R | T [°C] | U _{PAN} (mol-%) | S _{ACS} (mol-%) | S _{PEN} (mol-%) |
|----------|------|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| VB 1 | 0,66 | 390 | 15,42 | 49,23 | 19,55 |
| B1 | 0,75 | 390 | 30,73 | 67,63 | 9,21 |

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Zusammenfassung

5

Ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo, V sowie Te und/oder Sb, und wenigstens eines der Elemente Nb, Ti, W, Ta und Ce sowie gegebenenfalls Promotoren enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist, bei dem als ein letzter Verfahrensschritt mit sauren Flüssigkeiten gewaschen wird. Außerdem die Verwendung einer solchermaßen erhältlichen Multimetalloxidmasse als Katalysator für heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen und/oder -ammoxidation von Kohlenwasserstoffen.

15

20

25

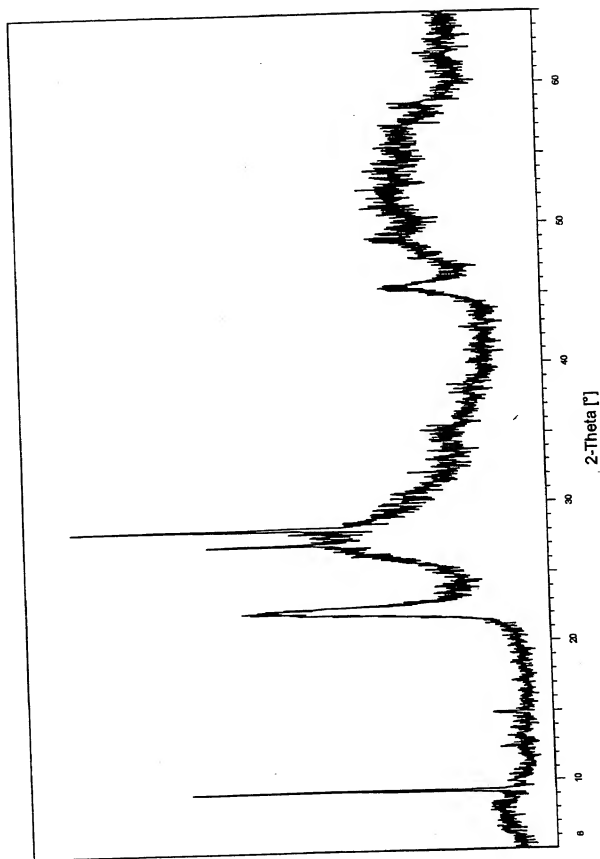
30

35

40

45

Fig. 1



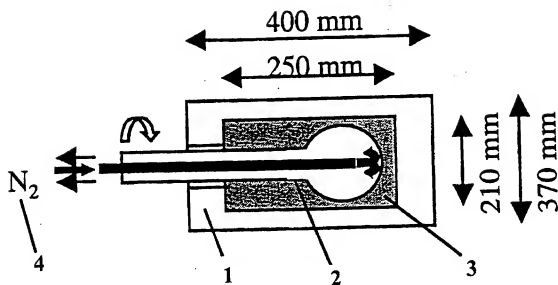


Fig. 2

Fig. 3

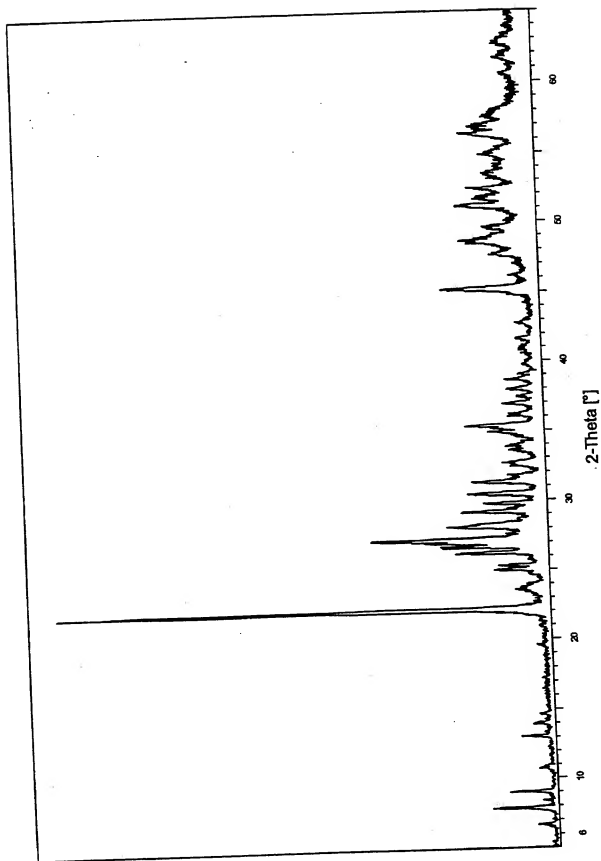


Fig. 4

